

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-18441

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月23日

B 01 J 19/12

G-6639-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 有機非晶質膜作製方法

⑮ 特 願 昭62-172970

⑯ 出 願 昭62(1987)7月13日

⑰ 発 明 者 吉 田 卓 史 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑱ 発 明 者 森 中 彰 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 船 越 宣 博 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

有機非晶質膜作製方法

## 2 特許請求の範囲

1 真空蒸着法による薄膜形成法において、有機物に光を照射しながら蒸着し非晶質膜を得ることを特徴とする有機非晶質膜作製方法。

2 該光照射を、蒸着中の気相状態となつてゐる有機物に対して照射することにより行う特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

3 該光照射を、蒸着中の基板に照射し、堆積しつつある有機薄膜に照射することにより行う特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

4 該光照射を、蒸着中の基板を通した光で、堆積した有機薄膜と気相状態の有機物の両方

に照射することにより行う特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

5 該光照射を、蒸着中の加熱された有機物

物に光を照射することにより行う特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

6 該蒸着で、同時に数種類の有機物を蒸着させる場合には、少なくとも1種類の有機物に光を照射しながら蒸着を行う特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の有機非晶質膜作製方法。

7 該有機物として、光照射により構造変化を行う有機物である、スピロピラン類、スチルベン類、アゾベンゼン類又はフルギド類を用

いる特許請求範囲第1項記載の有機非晶質膜作製方法。

## 3 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、光を照射するとその光を吸収して色、分子構造、結晶構造、電子状態、結合状態、極性等が変化する有機物を用い、その真空蒸着膜が光透過性、電導性、磁性、発光性等を有する薄膜を形成する技術に関する。

従来の技術

有機物の薄膜作製方法としては、スパッタ法、真空蒸着法、スピンコート法、ディフュージョン法、ラングミュア-ブロッグジット(Langmuir-Blodgett)(LB)法等がある。

このうち、真空蒸着法は溶媒や分散剤等を使用せず、乾式(ドライ)プロセスで薄膜を作製できるため、膜厚を簡単に制御でき、しかも多層薄膜や数種類の有機物を任意の割合で混合した混合薄膜を作製することができる。

また、蒸着の際に昇華精製プロセスが必然的に加わるために、不純物を含まない純粋な物質から成る薄膜を得ることができる。

しかしながら、減圧下における沸点や昇華温度付近まで加熱しなければならないため、有機物によつては熱分解してしまうものがあつた。また、有機物の種類によつては真空蒸着法により作製した薄膜が、微結晶を含んだり多結晶質膜となり不透明な有機薄膜しか得られない物も多数存在する。更に、真空中ではガラス状の非晶質薄膜であつても、空气中にさらすと結晶化

作製方法に関する発明であつて、真空蒸着法による薄膜形成法において、有機物に光を照射しながら真空蒸着を行うことを特徴とする。

本発明は、光を照射するとその光を吸収して色、分子構造、結晶構造、電子状態、結合状態、極性等が変化する有機物に、光を照射しながら真空蒸着を行い、ガラス状の非晶質薄膜を得ることを最も主要な特徴とする。

従来の真空蒸着法では、結晶化によりほとんどの有機物が白濁化していた。しかし、本発明を用いれば、該有機物が吸収する光を照射することにより、有機物の色、分子構造、結晶構造、電子状態、結合状態、極性等が変化するため、結晶構造を変化させ、従来の技術では得られなかつた有機非晶質薄膜を得ることができる。

しかも、非晶質薄膜となることにより、該化合物の結晶構造に比べて、非晶質薄膜内では、該化合物分子の周りに自由な空間(free volume)

が発生、進行し、白濁化・不透明化する有機物があつた。

光照射により分子構造を変化させてフォトクロミズムを示す有機物、例えば、スピロピラン類及びフルギド類(ビス・メチレン・コハク酸無水物の総称)、シス・トランス異性変化する代表的な有機化合物、例えば、アゾベンゼン類及びスチルベン類は、その蒸着膜のほとんどが微結晶性の不透明な薄膜となつてしまい、上記に示したような、いかなる薄膜作製方法を用いてもガラス状の非晶質薄膜を作製することは困難であつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、有機物の真空蒸着法による有機薄膜作製法において、従来技術では結晶化や熱分解のためにガラス状の非晶質薄膜を得られないう有機物でもガラス状の非晶質薄膜を作製することが可能な真空蒸着法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明は有機非晶質膜

ムに伴う分子構造変化が容易にでき、フォトクロミズムの効率が、結晶性の薄膜に対し、飛躍的に増大する。また、光照射により分子構造変化、シス・トランス異性変化する代表的な化合物スチルベン類及びアゾベンゼン類の量子収率は、結晶性の薄膜に対し、非晶質薄膜内では飛躍的に増大する。

更に、光照射により、分子運動を伴つて(E)→(Z)異性化する代表的な化合物、フルギド類の量子収率は、結晶性の薄膜に対し、非晶質薄膜内では、飛躍的に増大する。

有機物に対する光照射は真空蒸着装置中のいかなる状態の有機物に対して行つてもよい。例えば、気相状態となつている有機物、蒸着中の加熱ポート上にある有機物、蒸着中の基板にあり薄膜を形成している有機物に対して行つてよい。また、その光照射は透明な基板を用い基板を通して有機物に光照射してもよい。

本発明は、真空蒸着法と同時に数種類の有機物を蒸着させる場合には、少なくとも1種類の有

表 1

化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2,2'-インドリン〕	
スピロインドリノナフトピ ラン	
スピロベンゾインドリノベン ゾピラン	

機物に光を照射しながら蒸着を行うのがよい。

本発明方法で使用する光とは可視光に限らないが、高エネルギーであると有機物が分解する恐れがあるので、一般に紫外光領域から赤外光領域に入る光源を用いるのが望ましい。

本発明において用いる、光照射によつて色、分子構造、結晶構造、電子状態、結合状態、極性等が変化する化合物としては、スピロピラン類、フルギド類、ステルベン類及びアゾベンゼン類を挙げることができる。

スピロピラン類の例としては下記表1に示す名称、基本構造式を持つ化合物を挙げることができる。

表 1 (続き)

化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピロインドリノフエナ ントロピラン	
スピロインドリノアントラ ピラン	
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2,2'-ベンゾチア ゾリン〕	
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2,2'-ベンゾオキ サゾリン〕	

表 1 (続き)

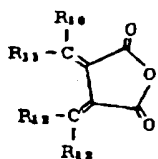
化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2,2'-ナフト〔2, 3-d〕オキサゾリン〕	
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2,2'-ナフト〔2, 1-d〕オキサゾリン〕	
スピロ〔インドリン-2,2' -ピラノ〔3,2-H〕キノ リン〕	
スピロ〔インドリン-2,3' -〔3H〕-ナフト〔2,1 -b〕-1,4-オキサジ ン〕	
スピロ〔インドリン-2,2' -〔2H〕-ピラノ〔3,4 -b〕ピリジン〕	

表 1 (続き)

化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピロ〔インドリン-2,2'-〔2H〕-ピラン〔3,2-c〕キノリン〕	
スピロ〔2H-1,4-ベンゾキサジン-2,2'-インドリン〕	
スピロ〔2H-1-ベンゾピラン-2,2'-〔2H〕キノリン〕	
スピロ〔3H-ナフト〔2,1-b〕ピラン-3,2'-〔2H〕キノリン〕	
スピロ〔2H-1-ベンゾピラン-2,2'-〔2H〕ピリジン〕	
スピロ〔3H-ナフト〔2,1-b〕ピラン-3,2'-〔2H〕ピリジン〕	

トロ基、水酸基、ハロゲン、アミノ基、モノ若しくはジ-置換アミノ基を示す)

フルギド類としては下記に示す基本構造式を持つ化合物を挙げることができる。



(式中  $R_{10} \sim R_{13}$  は同一又は異なり、水素又は置換基を示すが、少なくとも1個は芳香族環を有する基である)

#### (実施例)

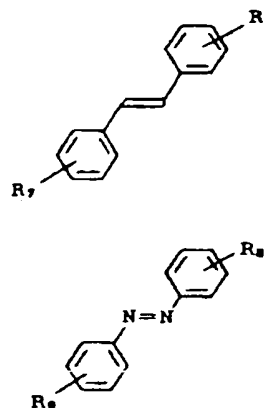
以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 実施例1

本発明の化合物は、 $R_1 \sim R_4$  が水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン、アミノ基、モノ若しくはジ-置換アミノ基を示す。

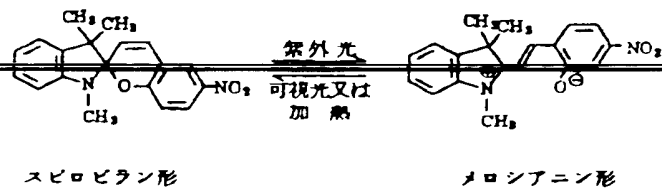
前記各式において  $R_1 \sim R_3$  は同一又は異なり水素又は低級アルキル基、 $R_4$  及び  $R_5$  は同一又は異なり、水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲンを示す。

また、ステルベン類及びアゾベンゼン類としては下記に示す、基本構造式を持つ有機化合物を挙げることができる。



(上記各式において、 $R_6 \sim R_9$  は同一又は異なり、水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニ

外光、14は超高圧水銀灯、15はスリット、16は試料、17は加熱ポート、18は加熱温度制御装置、19は石英製窓、20は色ガラスフィルターを意味する。有機物は紫外光照射により分子構造の変化する1;3;5'-トリメチル-6-ニトロスピロ〔2H-1-ベンゾピラン-2,2'-インドリン〕(略号:NBPS)を用いた。その構造変化を下記式で示す。



第1図中18の加熱温度制御装置によつて第1図中17の加熱ポートを170℃にし、真空度は  $1 \times 10^{-4}$  Torr、紫外光源としては500

nmの紫外光を用いた。NBPSは前記式に示す構造式で表される。

すように、紫外光を照射すると分子構造を変化させスピロピラン形からメロシアニン形となる。このNBPSを通常の真空蒸着法により蒸着すると結晶化によつて不透明な薄膜しか得られなかつた。しかしながら、本発明法による第1図の構成のように、紫外光を照射しながら蒸着をするとNBPS分子の構造がスピロピラン形からメロシアニン形となり、しかも、対イオン形となるため、その毒性も変化することから結晶化を防ぎ、その結果、ガラス状の有機非晶質薄膜を初めて得ることができた。

第2図に通常の真空蒸着法により作製したNBPS薄膜と本発明により得られたNBPS薄膜のそれぞれの表面の凹凸を接触型、表面粗さ測定器によつて調べた結果をスペクトル図として示す。第2-1図は従来の方法で得たNBPS薄膜の表面、第2-2図は本発明による方法で得たNBPS薄膜の表面である。明らかに本発明による方法で作製したNBPS薄膜の方が結晶化していないために表面の凹凸がなく、滑らかである。

NBPS薄膜と本発明により得られたNBPS薄膜のそれぞれの赤外吸収(IR)スペクトルを波数( $\text{cm}^{-1}$ 、横軸)と相対強度(縦軸)との関係のグラフとして示す。第4-1図は従来の方法で得たNBPS薄膜のIRスペクトル、第4-2図は本発明による方法で得たNBPS薄膜のIRスペクトルである。第4-1図ではスピロピラン形に基づく吸収、 $690\text{ cm}^{-1}$ 、(面外屈曲、 $\text{シス-CH=CH-}$ )、 $820\text{ cm}^{-1}$ (CH面外変角、トリ代替アセチレン、 $>\text{C}=\text{CH-}$ )、 $1280\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C非対称伸縮、環式エーテル)、 $1340\text{ cm}^{-1}$ ( $>\text{N-CH}_2$ )、 $1650\text{ cm}^{-1}$ (C=C伸縮、 $\text{シス-CH=CH-}$ ) が認められる。これに対し、第4-2図のIRスペクトルでは、メロシアニン形に基づく吸収、 $1690\text{ cm}^{-1}$ (C=C伸縮、トランス- $\text{CH=CH-}$ ) が出現し、スピロピラン形に基づく上記の吸収が消滅している。このこと

ることが分かる。また第3図に従来の方法(破線a)と、本発明による方法(実線b)とで得たNBPS薄膜の吸収スペクトル図[横軸は波長(nm)、縦軸は吸光度を示す]を示す。基板はどちらも透明な石英基板を用いた。従来の方法で得たNBPS薄膜は結晶化により白濁し不透明なため測定波長全域にわたつて、光の散乱による吸光度の増加が観察された。それに対し、本発明による方法で得られたNBPS薄膜はメロシアニン形による吸収以外の領域では全く吸収がなく、完全に透明であつた。また、メロシアニン形による吸収も加熱又は可視光照射により、NBPSを可視光領域では無色であるスピロピラン形に戻すことで減少し第3図、実線cに示す様に無色透明なガラス状NBPS蒸着膜を初めて得ることができた。この膜に再び紫外光を照射すると発色し、非晶質のまま可逆なフォトクロミズムを示すNBPS非晶質薄膜を初めて得ることができた。

第4図に通常の真空蒸着法により作製した

た。NBPSのメロシアニン形は分子内双性(Zwitter)イオンであるため、蒸着時の分子間相互作用がスピロピラン形とは異なり、主に極性が増加する効果により、結晶化しないで有機非晶質薄膜を得られたことがIRスペクトルからも分かつた。

#### 実施例2

第5図は実施例2で使用する有機非晶質薄膜蒸着装置の断面概略図である。第5図において符号51は500Wの超高圧水銀灯、52は光反射ミラー、53は365nmの紫外光を透過するガラス製ペルジヤー、54は石英基板、55は試料、56は加熱ポート、57は加熱温度制御装置、58は光線、59は色ガラスフィルターを意味する。基板に透明な石英基板を用い、基板の後方から光を照射し、石英基板上に堆積しつつある薄膜と蒸着中の気相状態である試料、

メロシアニン形のまま基板上に堆積していることが分か

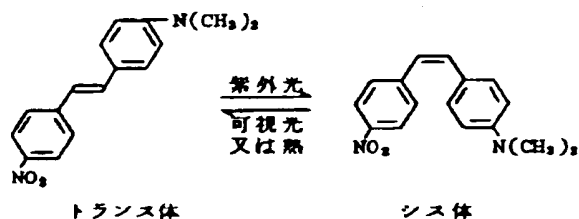
つた。この様に透明な基

板に直接、光を照射しても実施例1で得られたNBPSの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができ、その性質も実施例1と同じであつた。

#### 実施例3

第6図は実施例3で使用する有機非晶質薄膜蒸着装置の断面概略図である。第6図において符号61は500Wの超高压水銀灯、62は光反射ミラー、63は365nmの紫外光を透過するガラス製ベルジャー、64はシリコン(Si)基板、65は試料、66は加熱ポート、67は加熱温度制御装置、68は光線、69は色ガラスフィルターを意味する。この場合には基板に不透明なSi基板を用いているため、基板側から光を照射し、Si基板上に堆積しつつある薄膜に紫外光を照射した。蒸着試料は実施例1と同様にNBPSを用い、諸条件も実施例1と同じにした。この様に不透明な基板を用いて蒸着する場合から基板に光を照射しても、実施例1で得られたNBPSの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができ、その性質も実施例1と同じであつた。

物試料は光照射によりシス・トランス異性変化する化合物、4-ニトロ-4'-ジメチルアミノスチルベン(略記:NDASB)である。その構造変化を下記式で示す。



第1図中18の加熱温度制御装置によつて第1図中17の加熱ポートを80℃にし、真空度は $1 \times 10^{-4}$  Torr、紫外光源としては500Wの超高压水銀灯の360nmの輝線を用いて、蒸着中の気相状態であるNDASBに紫外光照射しながら真空蒸着を行つた。NDASBは前記式に示すように、紫外光を照射するとシス・トランス

た。

#### 実施例4

第7図は実施例4で使用する有機非晶質薄膜蒸着装置の断面概略図である。第7図において符号71は500Wの超高压水銀灯、73は365nmの紫外光を透過するガラス製ベルジャー、74は基板、75は試料、76は加熱ポート、77は加熱温度制御装置、78は光線、79は色ガラスフィルターを意味する。試料は実施例1と同様にNBPSを用いた。NBPSは蒸着する際に、加熱ポート上で固体から一旦溶解し液体状態になつてから蒸発する。本実施例4においてはこの加熱ポート上の液体状態にあるNBPSに紫外光を照射し、実施例1と同じ条件で真空蒸着を行つた。このように加熱ポート上の試料に直接光照射しても、実施例1で得られたNBPSの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができ、その性質も実施例1と同じであつた。

#### 実施例5

第1図に示した装置を使用した。用いた有機

しかしながら、本発明法による第1図の構成のように、紫外光を照射しながら蒸着をするとNDASB分子の構造がシス体からトランス体へと変換し、その結晶構造も変換させるため、NDASBのガラス状有機非晶質薄膜を得ることができた。

第8図は、従来の方法(破線a)と、本発明による方法(実線b)とで得たNDASB薄膜の吸収スペクトル図(横軸は波長(nm)、縦軸は光学密度(Optical Density, OD)を示す)を示す。両者はどちらも透明な石英基板を用いた。

従来の方法で得たNDASB膜は結晶化により白濁し不透明なため、測定波長全域にわたつて、光の散乱による光学密度(OD)の増加が観察された。それに対し、本発明による方法で得られたNDASB薄膜はシス体による吸収以外の領域では全く吸収がなく、完全に透明であつた。また、シス体による吸収も加熱又は可視光照射により、

結晶化により不透明な薄膜しか得られなかつた。

と初めて得ることもできた。この膜に再び紫外

光を照射すると発色し、非晶質のまま可逆なシス・トランス異性変化を示すNDASB非晶質薄膜を初めて得ることができた。

#### 実施例6

第5図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例5と同様にNDASBを用い、諸条件も実施例5と同じにした。このように透明な基板に直接、光を照射しても実施例5で得られたNDASBの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 実施例7

第6図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例5と同様にNDASBを用い、諸条件も実施例5と同じにした。このように不透明な基板を用いて蒸着する側から基板に光を照射しても、実施例5で得られたNDASBの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 実施例8

第7図に示した装置を使用した。試料は実施例5と同様にNDASBを用いた。NDASBは蒸着す

1図中17の加熱ポートを80℃にし、真空度は $1 \times 10^{-4}$  Torr、紫外光源としては500 Wの超高圧水銀灯の360 nmの線を用いて、蒸着中の気相状態であるアゾベンゼンに紫外光照射しながら真空蒸着を行った。アゾベンゼンは前記式に示すように、紫外光を照射するとシス・トランス異性により、分子構造を変化させる。このアゾベンゼンは通常の真空蒸着法によつて蒸着すると、結晶化により不透明な薄膜しか得られなかった。

しかしながら、本発明法による第1図の構成のように、紫外光を照射しながら蒸着をするとアゾベンゼン分子の構造がシス体からトランス体へと変化し、その結晶構造も変化させるため、アゾベンゼンのガラス状有機非晶質薄膜を得ることができた。

第9図は、従来の方法(従来a.)と、本発明

の装置によるアゾベンゼン薄膜の形成の様子を示す。

従来の方法(従来a.)では、アゾベンゼン薄膜の形成は

結晶化によるため、光密度(Optical Density, OD)を示す

る際に、加熱ポート上で固体から一旦溶融し液体状態になつてから蒸発する。本実施例8においてはこの加熱ポート上の液体状態にあるNDASBに紫外光を照射し、実施例5と同じ条件で真空蒸着を行った。このように加熱ポート上の試料に直接光照射しても、実施例5で得られたNDASBの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 実施例9

第1図に示した装置を使用した。用いた有機物試料は光照射によりシス・トランス異性変化をする代表的な化合物アゾベンゼンである。その構造変化を下記式で示す。



第1図中18の加熱温度制御装置によつて第

を示す。基板はどちらも透明な石英基板を用いた。

従来の方法で得たアゾベンゼン薄膜は結晶化により白濁し不透明なため、測定波長全域にわたつて、光の散乱による光学密度(OD)の増加が観察された。

それに対し、本発明による方法で得られたアゾベンゼン薄膜はシス体による吸収以外の領域では全く吸収がなく、完全に透明であつた。また、シス体による吸収も加熱又は可視光照射により、アゾベンゼンをトランス体に戻すことで減少し、第9図、実施例9に示すようにガラス状アゾベンゼン蒸着膜を初めて得ることができた。この膜に再び紫外光を照射すると発色し、非晶質のまま可逆なシス・トランス異性変化を示すアゾベンゼン非晶質薄膜を初めて得ることができた。

実施例9と同様にアゾベンゼンを用い、諸条件

は実施例9と同様にアゾベンゼンを用い、諸条件

は実施例9と同様にアゾベンゼンを用い、諸条件

も実施例9と同じにした。このように透明な基板に直接、光を照射しても実施例9で得られたアゾベンゼンの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 実施例11

第6図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例9と同様にアゾベンゼンを用い、諸条件も実施例9と同じにした。このように不透明な基板を用いて蒸着する側から基板に光を照射しても、実施例9で得られたアゾベンゼンの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 実施例12

第7図に示した装置を使用した。試料は実施例9と同様にアゾベンゼンを用いた。アゾベンゼンは蒸着する際に、加熱ポート上で固体から一旦熔融し液体状態になつてから蒸発する。本実施例12においてはこの加熱ポート上の液体状態にあるアゾベンゼンに紫外光を照射し、実施例9と同じ条件で真空蒸着を行つた。このように加熱ポートの試料に直接光照射しても、実

ギドは前記式に示すように、紫外光を照射すると分子構造を変化させる。このフリルフルギドを通常の真空蒸着法により蒸着すると結晶化によつて不透明な薄膜しか得られなかつた。しかしながら、本発明法による第1図の構成のように、紫外光を照射しながら蒸着をするとフリルフルギド分子の構造が変化し、その結晶構造も変化させるため、フリルフルギドのガラス状有機非晶質薄膜を初めて得ることができた。

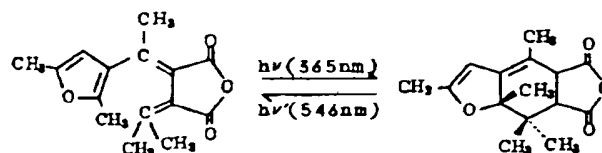
第10図は、従来の方法(縦線a)と、本発明による方法(実線b)とで得たフリルフルギド薄膜の吸収スペクトル図[横軸は波長(nm)、縦軸は光学密度(Optical Density, OD)を示す]を示す。基板はどちらも透明な石英基板を用いた。従来の方法で得たフリルフルギド薄膜は結晶化により白濁し不透明なため、測定波長全領域わたつてその数値による光学密度(OD)

フリルフルギド薄膜は(Z)体による吸収以外の領

域で全く吸収がなく、完全に透明であつた。また、(Z)体による吸収も加熱又は可視光照射により、フリルフルギドを(E)体に戻すことで減少し、第10図、実線cに示すようにガラス状フリルフルギド蒸着膜を初めて得ることができた。この膜に再び紫外光を照射すると発色し、非晶質のまま可逆な(E)⇌(Z)変化を示すフリルフルギド非晶質薄膜を初めて得ることができた。

#### 実施例13

第1図に示した装置を使用した。有機物は紫外光照射により分子構造の変化する(B)-α-2,5-ジメチル-3-フリルエチリデン(7,7-ジメチルメチレン)コハク酸無水物(略称:フリルフルギド)を用いた。その構造変化を下式で示す。



第1図中18の加熱温度制御装置によつて第1図中17の加熱ポートを200℃にし、真空度は $1 \times 10^{-4}$  Torr、紫外光源としては500 Wの超高圧水銀灯の360 nmの輝線を用いて、蒸着中の気相状態であるフリルフルギドに紫外光照射しながら真空蒸着を行つた。フリルフル

域では全く吸収がなく、完全に透明であつた。また、(Z)体による吸収も加熱又は可視光照射により、フリルフルギドを(E)体に戻すことで減少し、第10図、実線cに示すようにガラス状フリルフルギド蒸着膜を初めて得ることができた。この膜に再び紫外光を照射すると発色し、非晶質のまま可逆な(E)⇌(Z)変化を示すフリルフルギド非晶質薄膜を初めて得ることができた。

#### 実施例14

第5図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例13と同様にフリルフルギドを用い、諸条件も実施例13と同じにした。このように透明な基板に直接、光を照射しても実施例13で得られたフリルフルギドの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 実施例15

第6図に示した装置を使用した。蒸着試料は実施例13と同様にフリルフルギドを用い、諸条件も実施例13と同じにした。このように不透明な基板を用いて蒸着する側から基板に光を照射しても、実施例13で得られたフリルフルギドの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。



明な基板を用いて蒸着する側から基板に光を照射しても、実施例13で得られたフリルフルギドの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 実施例16

第7図に示した装置を使用した。試料は実施例13と同様にフリルフルギドを用いた。フリルフルギドは蒸着する前に、加熱ポート上で固体から一旦溶融し液体状態になつてから蒸着する。本実施例16においてはこの加熱ポート上の液体状態にあるフリルフルギドに紫外光を照射し、実施例13と同じ条件で真空蒸着を行った。このように加熱ポート上の試料に直接光照射しても、実施例13で得られたフリルフルギドの透明なガラス状非晶質薄膜を得ることができた。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の有機非晶質膜作製方法を用いることにより、従来の薄膜作製方法では、非晶質の薄膜を得ることが困難であ

った化合物も、ガラス状の透明な非晶質膜を、形成させることができるようになった。したがって、従来、真空蒸着が不可能であつた化合物も蒸着が可能となり、現在、湿式でしか薄膜が得られなかつた有機物も乾式で薄膜化が可能となる。本方法を用いることにより、レジスト材料等の乾式薄膜化に大きな効果を期待できる。

また、光照射により、有機物が励起状態のままで薄膜化されるため、従来の方法で作製した薄膜では実現し得なかつた機能、例えば、有機物太陽電池の作製等が可能となる。

更にまた、実施例で示したように、従来の方法では結晶化し白濁化してしまい、不透明な薄膜となるNBPS膜及びフリルフルギド膜、更にNDASB膜及びアゾベンゼン膜は、本発明によれば、非晶質になり、しかも透明な非晶質のまま、紫外光、可視光(又は加熱)により可逆な変化するわち色の着色・消色、いわゆるフォトクロミズム又はシス・トランス異性変化を効率よく示すので、蓄換え型の光ディスク媒体として用

いることができ、高分子分散媒体等を用いる必要がなく、非晶質の単独の薄膜なので、高S/N比を得ることができる。

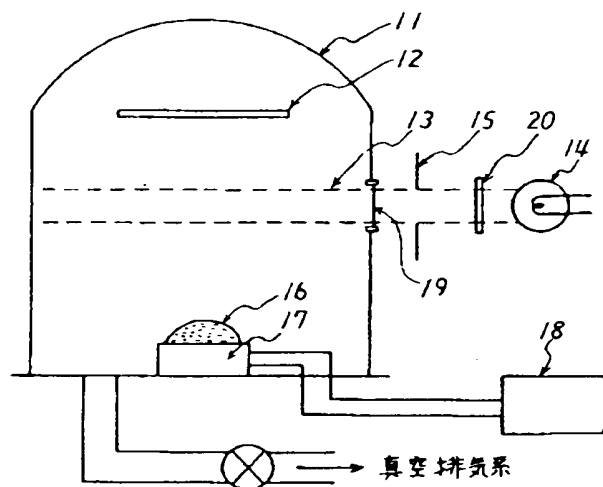
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第5図、第6図及び第7図は本発明で使用する有機非晶質薄膜作製装置の1例の断面概略図、第2-1図は従来の方法によるNBPS真空蒸着膜の接触型表面粗さ測定スペクトル図、第2-2図は本発明によるNBPS非晶質蒸着薄膜の接触型表面粗さ測定スペクトル図、第3図はNBPS真空蒸着薄膜の吸収スペクトル図、第4-1図は従来の方法で作製したNBPS真空蒸着薄膜の赤外吸収(IR)スペクトル図、第4-2図は本発明によるNBPS非晶質蒸着薄膜の赤外吸収(IR)スペクトル図、第8図、第9図及び第10図は本発明の真空蒸着薄膜の1例の吸収スペクトル図である。

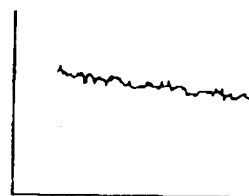
65、75：試料、17、56、66、76：加熱ポート、18、57、67、77：加熱温度制御装置、19：石英窓、52、62：光反射ミラー、53、63、73：ガラス製ベルジャー、54、74：石英基板、58、68、78：光線、20、59、69、79：色ガラスフィルター。

特許出願人 日本電信電話株式会社

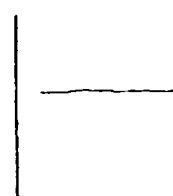
代理人	中	本	宏
同	井	上	昭
同	吉	嶺	桂



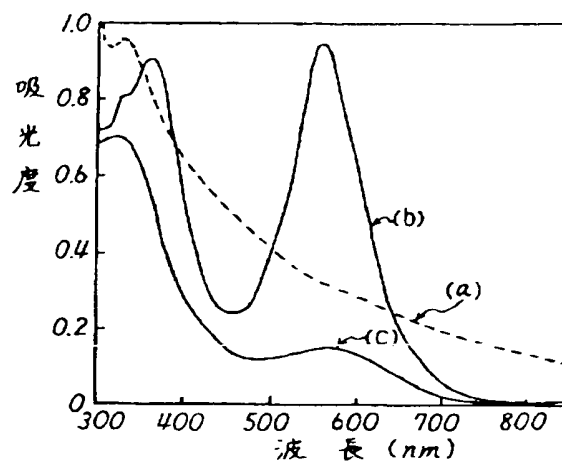
第 1 図



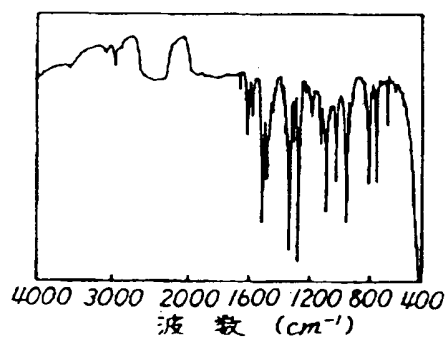
第 2-1 図



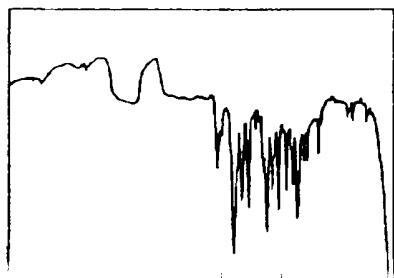
第 2-2 図



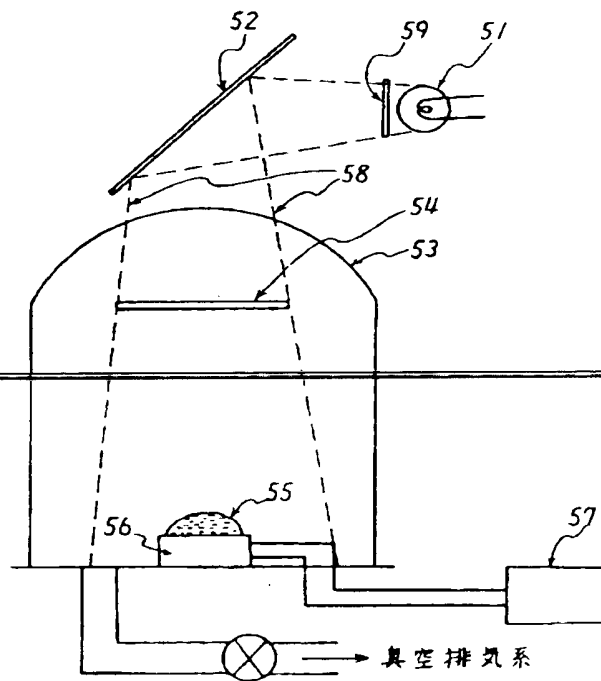
第 3 図

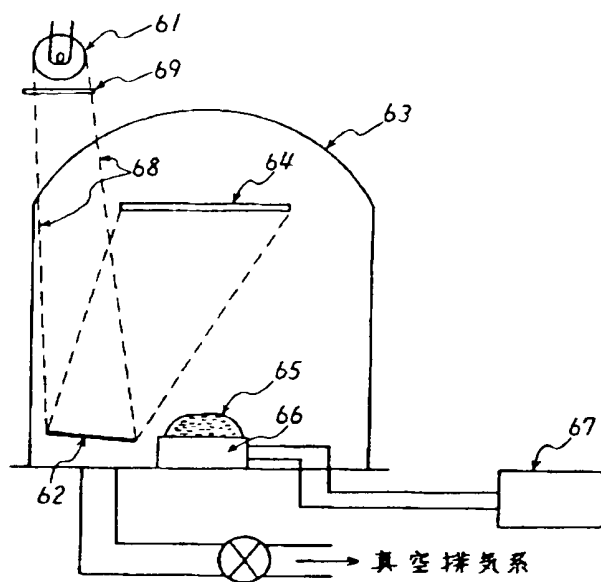


第 4 図

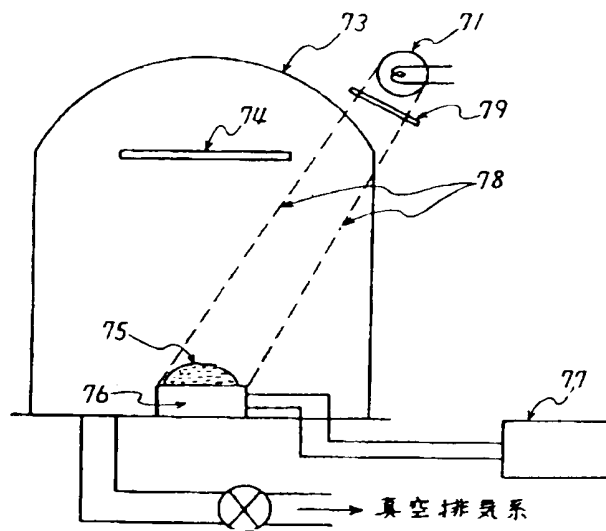


第 5 図

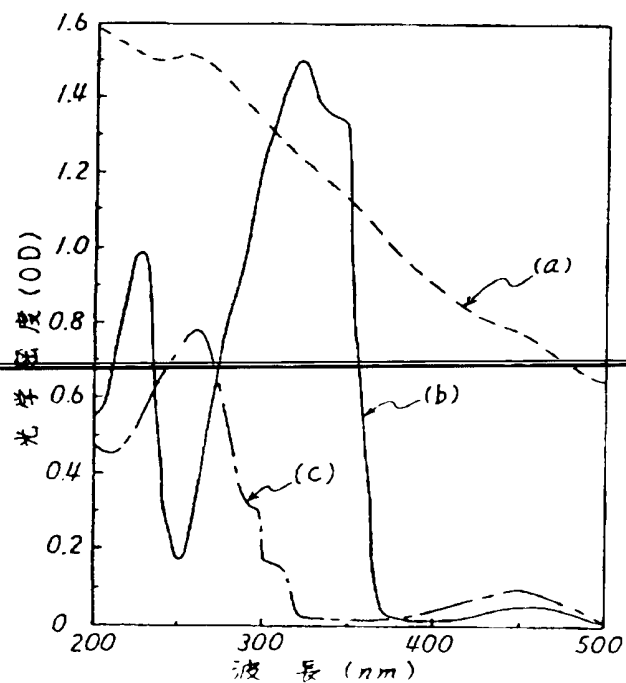
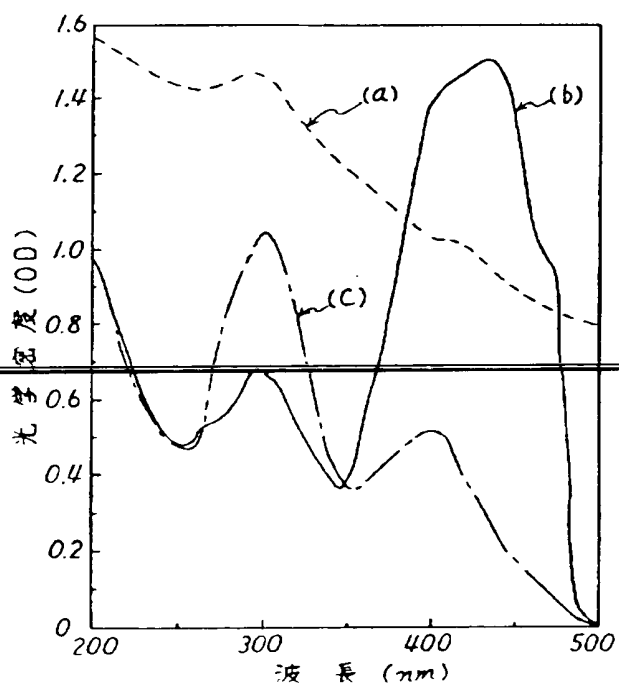


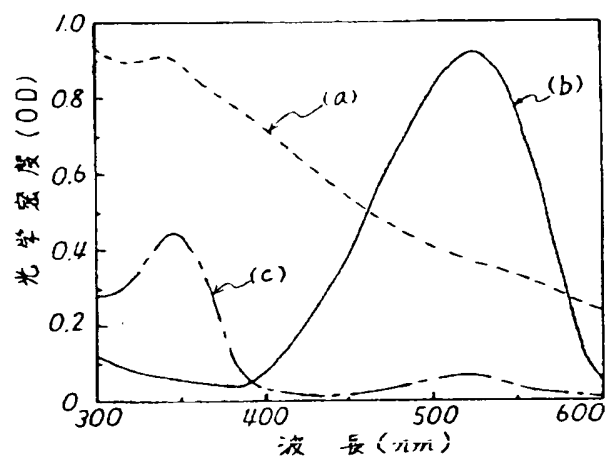


第 6 図



第 7 図





第 10 図

(19) Japanese Patent Office (JP) (11) Laid-open patent  
application

(12) Laid Open Patent Gazette (A) 64-18441

(43) Laid Open 23 January 1989

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> Code PO Ref. No.  
B01J 19/12 G-6639-4G

Request for examination not yet requested

Number of inventions 1 (Total 12 pages)

(54) Title of the invention

Method for forming an amorphous organic film

(21) Application No. 62-172970

(22) Filing Date 13 July 1987

(72) Inventor T. Yoshida

NTT Ibaraki Communications Laboratory,  
162 Shirane, Shiragata-aza, Tokaimura-  
oaza, Hoka-gun, Ibaraki-ken

(72) Inventor A. Morinaka

NTT Ibaraki Communications Laboratory,  
162 Shirane, Shiragata-aza, Tokaimura-  
oaza, Hoka-gun, Ibaraki-ken

NTT Ibaraki Communications Laboratory,  
162 Shirane, Shiragata-aza, Tokaimura-  
oaza, Hoka-gun, Ibaraki-ken

Applicant Nippon Telegraph & Telephone Co., Ltd.

1-1-6 Uchisaiwai-cho, Chiyoda-ku, Tokyo-  
to

(74) Agent H. Nakamoto patent attorney and one other

### **SPECIFICATION**

#### **1. Title of the invention**

Method for forming an amorphous organic film

#### **2. Claims**

1. A method for forming an amorphous organic film, which is a method for forming a thin film by vapor deposition characterized in that the organic material is exposed to light as it is vapor-deposited in order to obtain a film.

2. A method for forming an amorphous organic film as described in Claim 1, characterized in that said exposure to light is accomplished by exposing the ~~organic material to light~~ in the gaseous state during vapor deposition.

3. A method for forming an amorphous organic film as described in Claim 1, characterized in that said exposure to light is accomplished by exposing the film to light as it is deposited.

described in Claim 1, characterized in that said exposure to light is accomplished by exposing both the organic material and the substrate during the deposition.

material in the gaseous state to light during vapor deposition.

5. A method for forming an amorphous organic film as described in Claim 1, characterized in that said exposure to light is accomplished by exposing the organic material to light on the heating boat during vapor deposition.
6. A method for forming an amorphous organic film as described in any one of Claims 1-5, characterized in that, when several organic materials are deposited simultaneously during said vapor deposition, vapor deposition is performed by exposing at least one of the organic materials to light.
7. A method for forming an amorphous organic film as described in Claim 1, characterized in that a spiropyran, stilbene, azobenzene or fulgide organic material which undergoes a structural change on exposure to light is used as said organic material.

### 3. Detailed description of the invention

#### [Field of industrial application]

The present invention relates to a method for forming thin films.

molecular structure, crystal structure, electronic state, bonding state or polarity, etc., so that vapor deposition films thereof are obtained as thin films.

**[Prior art]**

Organic thin films can be formed by various methods, such as sputtering, vapor deposition, spin coating, dipping or Langmuir-Blodgett techniques.

Of these, vapor deposition is a dry process which enables the formation of thin films without using a solvent or dispersant or any other material, and therefore it is easy to control film thickness, and it can be used to form multilayer thin films and mixed thin films with organic materials in any proportions.

Moreover, vapor deposition is inevitably accompanied by a process of purification by sublimation, so that it is possible to obtain thin films from pure substances without impurities.

However, it involves heating in a vacuum at the vicinity of the boiling point or sublimation point, and this can cause thermolysis of organic materials. In addition, many types of organic materials only give an ~~opaque microcrystal~~ containing or polycrystalline organic thin film when the film is formed by vacuum-vapor deposition. In other cases an organic material may give a glassy amorphous thin film in a vacuum, but this crystallizes in air and becomes cloudy and opaque.

Organic materials which are used as

phthalates, and fulgides (general term for bis-methylenesuccinic anhydrides) for example, and organic materials typically showing a color change, such as azobenzenes and stilbenes for example, nearly



all form opaque microcrystalline thin films on vapor deposition, and as indicated above, it is difficult to form glassy amorphous thin films by any method for forming a thin film.

**[Problem which the invention is intended to solve]**

The present invention offers a vapor deposition method which makes it possible to form glassy amorphous thin films even with organic materials which do not give glassy amorphous thin films with prior techniques for forming organic thin films from organic materials by using vapor deposition because of crystallization, oxidation or decomposition.

**[Means for solving the problem]**

To explain the present invention, the present invention relates to a method for forming amorphous organic films by vapor deposition, characterized in that the vapor deposition is carried out while exposing the organic material to light.

---

The principal feature of the present invention is that an organic material which absorbs light when it is exposed to light, and undergoes a change in color, molecular structure, crystal structure, electronic state, bonding state or polarity, etc., is exposed to

With prior vapor deposition methods, nearly all organic materials become cloudy due to crystallization, etc. However, according to the present invention, it is possible to obtain glass amorphous organic thin films

which cannot be obtained by prior techniques, without changes in crystal structure, because said organic material absorbs the light to which it is exposed and undergoes a change in color, molecular structure, crystal structure, electronic state, bonding state or polarity, etc.

Moreover, by forming said compound into an amorphous thin film, free voids are formed around the molecules of said compound in the amorphous thin film which are not present in the crystal structure.

In the case of spiropyrans, this facilitates the change in the molecular structure associated with photochromism, and photochromic efficiency is greatly increased compared with crystalline thin films. The quantum absorption rate of stilbenes and azobenzenes, which are typical of compounds which show a change in molecular structure with a *cis/trans* isomeric change on exposure to light, is also greatly increased in amorphous thin films compared with crystalline thin films.

Similarly, the quantum absorption rate of fulgides, which are typical of compounds which undergo (E)  $\rightleftharpoons$  (Z) isomerism as a result of molecular movement due to exposure to light, is also greatly increased in amorphous thin films compared with crystalline thin films.

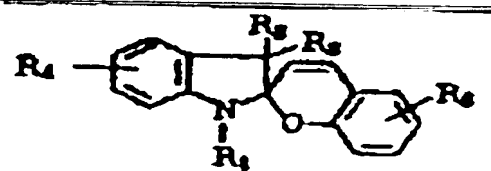
The exposure of the organic material to light can be performed with the organic material in any state and the exposure to light can be performed, for example, on the organic material in the

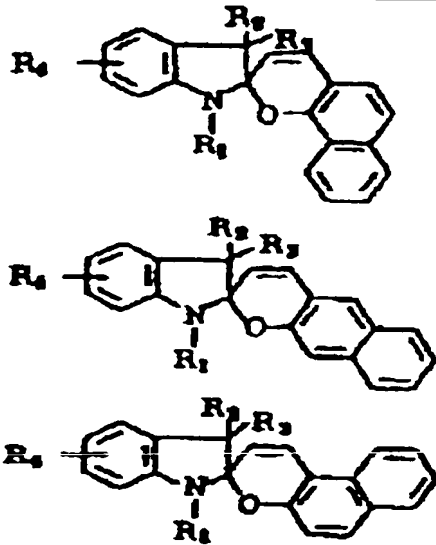
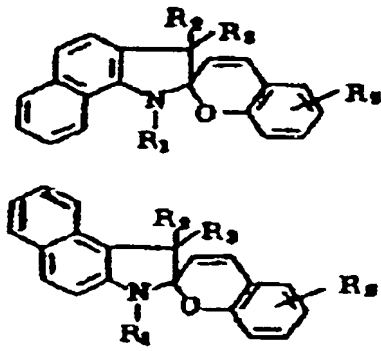
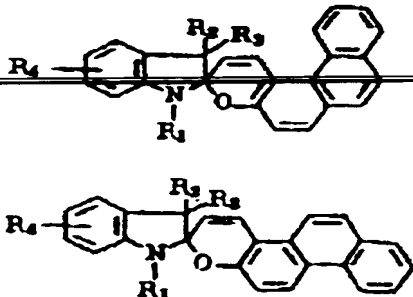
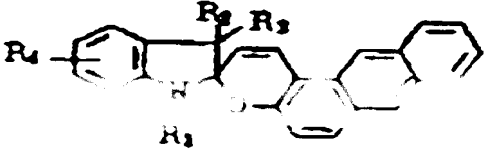
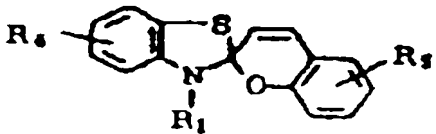
gaseous state, on the organic material on the heating boat during vapor deposition, or on the organic material forming a thin film on the substrate. The exposure to light can also be exposure of the organic material to light through the substrate when a transparent substrate is used. When several different organic materials are vapor-deposited at the same time by the method of the present invention, vapor deposition can be performed with only one of the organic materials being exposed to light.

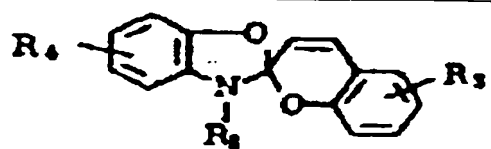
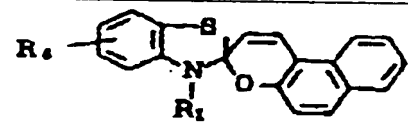
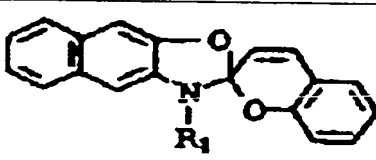
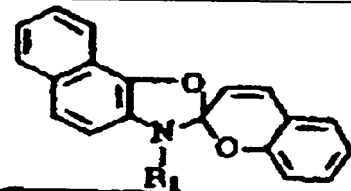
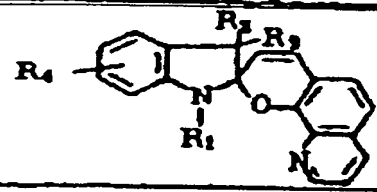
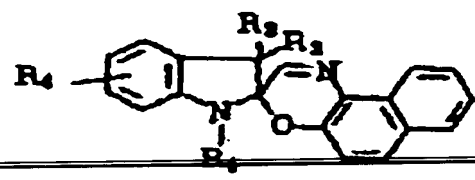
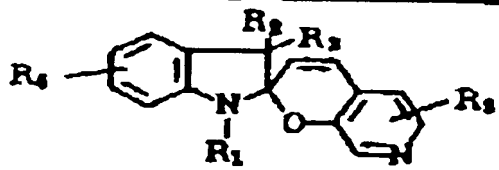
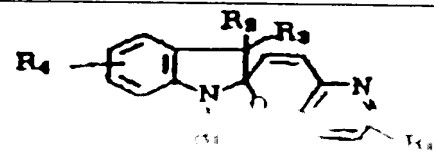
The light used in the present invention is not restricted to visible light, but with high energy radiation there is a danger that the organic materials will decompose, and therefore it is generally desirable to use a source of light in the region from ultraviolet to infrared.

Spiropyrans, fulgides, stilbene and azobenzenes can be cited as compounds which undergo a change in color, ~~molecular~~ structure, crystal structure, electronic state, bonding state or polarity, etc.

Table 1 presents the names and basic structural formulae of some spiropyrans.

<p>Spiro[2H-1-benzopyran-2,2-indoline]</p>	 <p>The diagram shows the chemical structure of a spiropyran. It consists of two fused ring systems connected at a central carbon atom (the spiro carbon). On the left is an indoline system, which includes a benzene ring fused to a five-membered ring containing a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is substituted with R1. The spiro carbon is also bonded to R2. On the right is a benzopyran system, which includes a benzene ring fused to a five-membered ring containing an oxygen atom (O). The spiro carbon is also bonded to R3. The benzopyran ring has a substituent R4 at the 3-position and another substituent R5 at the 6-position. The indoline ring has a substituent R6 at the 3-position.</p>
--	--

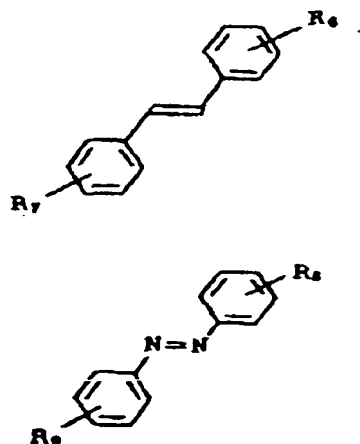
Spiroindolinonaphthopyran	
Spirobenzoindolino- benzopyran	
Spiroindolinophenanthrolo- pyran	
Spiroindolinoanthrapyran	
Spiro[2H-1-benzopyran-2,2'- benzothiazoline]	

Spiro[2 <i>H</i> -1-benzopyran-2,2'-benzoxazoline]	
Spiro[benzothiazoline-2,3'-[3 <i>H</i> ]-naphtho[2,1- <i>b</i> ]pyran]	
Spiro[2 <i>H</i> -1-benzopyran-2,2'-naphtho[2,3- <i>d</i> ]oxazoline]	
Spiro[2 <i>H</i> -1-benzopyran-2,2'-naphtho[2,1- <i>d</i> ]oxazoline]	
Spiro[benzopyran-2,2'-pyran[3,2- <i>H</i> ]quinoline]	
Spiro[indoline-2,3'-[3 <i>H</i> ]-naphtho[2,1- <i>b</i> ]-1,4-oxazine]	
Spiro[indoline-2,2'-2[ <i>H</i> ]-pyrano[3,4- <i>b</i> ]pyridine]	
Spiro[indoline-2,2'-[2 <i>H</i> ]-pyrano[3,4- <i>b</i> ]pyridine]	

Spiro[indoline-2,2'-[2H]-pyrano[3,2-c]quinoline]	
Spiro[2H-1,4-benzoxazine-2,2'-indoline]	
Spiro[2H-1-benzopyran-2,2'-[2H]quinoline]	
Spiro[3H-naphtho[2,1-b]pyran-3,2'-[2H]quinoline]	
Spiro[2H-1-benzopyran-2,2'-[2H]pyridine]	
Spiro[3H-naphtho[2,1-b]pyran-3,2'-[2H]pyridine]	

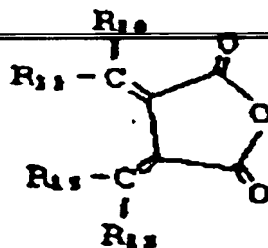
In the formulae,  $R_1$ - $R_3$ , which can be the same or different, can be hydrogen or a lower alkyl group, a lower alkoxy group, nitro group, hydroxyl group or halogen.

Compounds of the present invention can be prepared with one of the basic structures shown below.



(In the formula above, R<sub>6</sub>-R<sub>9</sub>, which can be the same or different, are hydrogen, lower alkyl group, lower alkoxy group, nitro group, hydroxyl group, halogen, amino group, or a mono- or di-substituted amine group.)

Fulgides include compounds with the basic structural formula.



(In the formula R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, and R<sub>12</sub> can be the same or different)

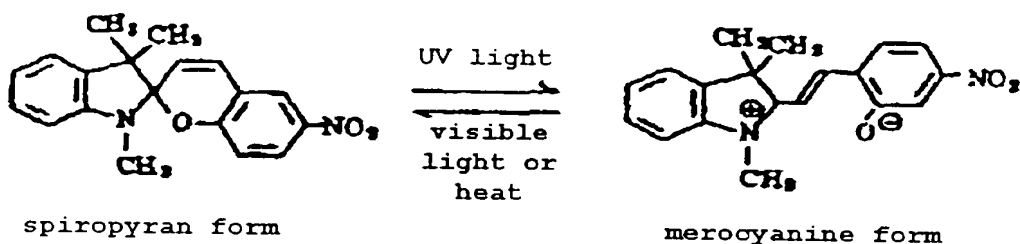
however, at least one is a group having an aromatic ring).

[Embodiments]

The present invention is described more specifically below by means of practical embodiments; however, the present invention is not restricted to these embodiments.

#### Embodiment 1

Fig. 1 is a schematic cross-sectional drawing of the device used in Embodiment 1 for forming an amorphous organic thin film. In Fig. 1, 11 is a bell jar, 12 is the substrate, 13 is ultraviolet light; 14 is an ultrahigh pressure mercury lamp, 15 is a slit, 16 is the sample material, 17 is a heating boat, 18 is a heating temperature control device, 19 is a quartz glass window, and 20 is a colored glass filter. The organic material used was 1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] (code: NBPS), which undergoes a structural change on exposure to UV light. The structural change involved is shown by the equation below.



The heating boat 17 in Fig. 1 was heated to 170°C by the heating control device 18 in Fig. 1, and vapor deposition was carried out at a vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  Torr,



with the NBPS being exposed in the gaseous state to ultraviolet light at 360 nm, using a 500 W ultrahigh pressure mercury lamp as the light source. On exposure to UV light, NBPS undergoes a change in molecular structure from the spiropyran form to the merocyanine form as indicated in the aforementioned equation. When NBPS is vapor-deposited by conventional vacuum-vapor deposition it gives only an opaque thin film, due to crystallization. However, when vapor-deposited while exposed to UV light by the present invention using a structure such as that illustrated in Fig. 1, the molecular structure of the NBPS undergoes a change from the spiropyran form to the merocyanine form, and the conversion to the counterion form is accompanied by a change in polarity, which prevents crystallization, and as a result it gives a glassy amorphous organic thin film.

Fig. 2 shows the results of studies on the surface roughness of a NBPS thin film formed by conventional vapor deposition and a NBPS thin film obtained by the present invention by a surface roughness meter, in the form of spectral diagrams. Fig. 2-1 is the surface of a NBPS thin film obtained by the prior method and Fig. 2-2 is the surface of a NBPS thin film obtained by the

surface of the NBPS thin film obtained by the method of the present invention is smooth and free of undulations and is free of any other defects. Similarly, Fig. 3 shows absorption spectra (x-axis, wavelength (nm); y-

axis, absorbance) of an NBPS thin film obtained by the prior method (broken line a) and the NBPS thin film obtained by the method of the present invention (solid line b). In both cases, the substrate was transparent quartz glass. The NBPS thin film obtained by the prior method was cloudy and opaque, due to crystallization, and consequently increased absorbance was observed over the entire measurement wavelength range due to light scattering. The NBPS thin film obtained by the method of the present invention showed no absorbance outside the region of absorption due to the merocyanine form, and was entirely transparent. Moreover, the absorption due to the merocyanine form was decreased by heating or exposure to visible light due to reversion to the spiropyran form, which is colorless in the visible light range, so that it was possible to obtain a colorless transparent glassy NBPS vapor deposition film, shown by the solid line c in Fig. 3. This film became colored ~~when exposed again to UV light,~~ and it was thus possible to obtain an amorphous NBPS film which showed photochromism in the amorphous state.

Fig. 4 presents graph showing the relationship of wave number ( $\text{cm}^{-1}$ , x axis) and relative intensity (y-axis) in the infrared (IR) spectrum.

Fig. 4-1 is the IR spectrum of the NBPS thin film obtained by the prior method, and Fig. 4-2 is the IR spectrum of the NBPS film obtained by

the method of the present invention. Fig. 4-1 shows absorption due to the spiropyran form,  $690\text{ cm}^{-1}$ , (bending, *cis*-CH=CH-),  $820\text{ cm}^{-1}$  (CH angle change, tri-substituted alkene, >CH=CH-),  $1280\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C asymmetric stretching, cyclic ether),  $1340\text{ cm}^{-1}$  (>N-CH<sub>3</sub>) and  $1658\text{ cm}^{-1}$  (C=C stretching, *cis*-CH=CH-). By contrast, in the IR spectrum of Fig. 4-2, absorption appears at  $1690\text{ cm}^{-1}$  (C=C stretching, *trans*-CH=CH-) due to the merocyanine form, but the other absorbance above due to the spiropyran form are absent. From this it is evident that the NBPS thin film formed by the method of the present invention is a thin film of the merocyanine form laid down as it stands on the substrate, which is impossible by the prior method. The merocyanine form of NBPS is an intramolecular zwitterion, and therefore molecular interaction during vapor deposition differs from the spiropyran form, and it is evident from the IR spectrum that, principally due to the effects of the ~~increase in polarity, crystallization~~ does not take place and an amorphous organic film is obtained.

#### Embodiment 2

Fig. 5 is a schematic cross-sectional drawing of the device employed in Embodiment 2 for vapor deposition of an amorphous organic thin film.

reflecting mirror, 53 is a glass bell jar transparent to UV light at 365 nm, 54 is a quartz glass substrate, 55 is the organic material to be deposited, 56 is a heating temperature control device, 58 is the light beam

and 59 is a colored glass filter. A transparent quartz plate was used as the substrate and this was lit from behind so that the sample material was exposed to light in the gas phase during vapor deposition as the thin film was laid down on the substrate, and on the heating boat. The sample material used was NBPS as in Embodiment 1 and other conditions were also the same as in Embodiment 1. By carrying out vapor deposition on a transparent substrate while exposing it to light in this way, it was also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of NBPS obtained in Embodiment 1, and the properties thereof were also as in Embodiment 1.

#### Embodiment 3

Fig 6 is a schematic cross-sectional drawing of the device employed in Embodiment 3 for vapor deposition of an amorphous organic thin film. In Fig. 6, 61 is a 500 W ultrahigh-pressure mercury lamp, 62 is a reflecting mirror, 63 is a glass bell jar transparent to UV light at 365 nm, 64 is a silicon (Si) substrate, 65 is the sample material, 66 is a heating boat, 67 is a heating temperature control device, 68 is the light beam and 69 is a colored glass filter. In this case an opaque Si

substrate was used and illumination was from the front of the substrate. The sample material used for vapor deposition was NBPS as in Embodiment 1, and the other conditions were the same as in Embodiment 1. By using an opaque substrate

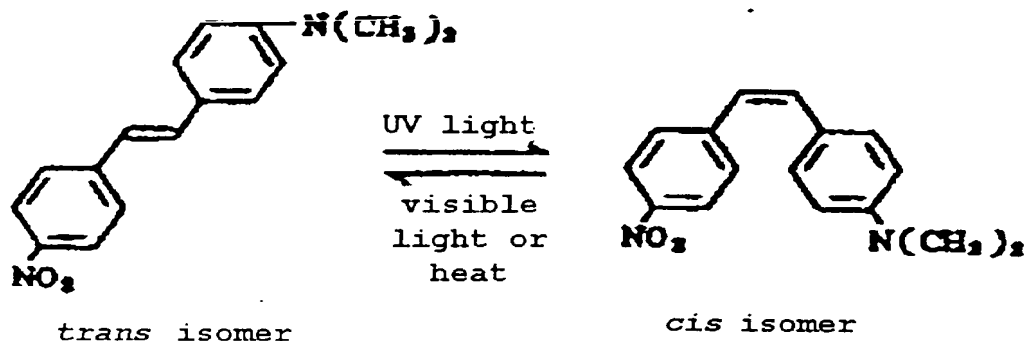
and carrying out vapor deposition while exposing the substrate to light in this way it was also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of NBPS obtained in Embodiment 1, and the properties thereof were also the same as in Embodiment 1.

#### Embodiment 4

Fig 7 is a schematic cross-sectional drawing of the device employed in Embodiment 4 for vapor deposition of an amorphous organic thin film. In Fig. 7, 71 is a 500 W ultrahigh-pressure mercury lamp, 73 is a glass bell jar transparent to UV light at 365 nm, 74 is the substrate, 75 is the sample material, 76 is a heating boat, 77 is a heating temperature control device, 78 is the light beam and 79 is a colored glass filter. The sample material used for vapor deposition was NBPS as in Embodiment 1, and the other conditions were also the same as in Embodiment 1. During vapor deposition, the solid NBPS on the heating boat is vaporized after melting and passing ~~from the solid to the liquid state~~. In Embodiment 4, vacuum-vapor deposition was carried out under the same conditions as in Embodiment 1, while exposing the NBPS on the heating boat to UV light in this liquid state. By exposing the sample material on the heating boat directly to light in this way, it was possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of NBPS obtained in Embodiment 1, and the properties thereof were also the same as in Embodiment 1.

### Embodiment 5

The device illustrated in Fig. 1 was used. The organic sample material used was 4-nitro-4'-dimethylaminostilbene (abbreviation: NDASB), a compound which undergoes a *cis/trans* isomeric change. This structural change is represented by the equation below.



The heating boat 17 in Fig. 1 was heated to 80°C by the heating temperature control device 18 in Fig. 1, and vacuum-vapor deposition was performed at a vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  Torr, with the NDASB being exposed in the gaseous state to ultraviolet light at 360 nm, using a 500 W ultrahigh pressure mercury lamp as the UV light source. When exposed to UV light NDASB undergoes a structural change by *cis/trans* isomerism indicated in

only gives an opaque thin film due to crystallization. However, when vacuum-deposited by the method of the present invention, with exposure to UV light during vapor deposition by means of the structure of Fig. 1,

NDASB undergoes a structural change from *cis* to *trans*, which also alters the crystal structure thereof, and as a result it is possible to obtain a glassy amorphous thin film of NDASB.

Fig. 8 shows the absorption spectra (x-axis, wavelength (nm); y-axis, optical density (OD)) of thin films of NDASB obtained by the prior method (broken line a) and the method of the present invention (solid line b). In both cases the substrate used was a transparent quartz glass substrate. The NDASB film obtained by the prior method was cloudy and opaque, due to crystallization, and therefore showed increased optical density (OD) over the whole measurement wavelength range due to light scattering. By contrast, the NDASB thin film obtained by the method of the present invention showed no absorption except for the absorption due to the *cis* isomer, and was entirely transparent. Moreover, the absorption due to the *cis* isomer decreased on ~~exposure to visible light, due to reversion of NDASB to~~ the *trans* isomer, to give the glassy NDASB vapor deposition film indicated by solid line c in Fig. 8. When this film was again exposed to UV light it became colored, so that it was possible to obtain an amorphous NDASB thin film which showed

#### Embodiment 6

The device shown in Fig 5 was employed. The vapor deposition angle was 45°. The NDASB was prepared by the method of Embodiment 5, and the other conditions were also the

same as in Embodiment 5. By direct exposure to light through a transparent substrate in this way it was also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of NDASB obtained in Embodiment 5.

#### Embodiment 7

The device shown in Fig. 6 was employed. The vapor deposition sample material used was NDASB as in Embodiment 5, and the other conditions were also the same as in Embodiment 5. By using an opaque substrate and exposing to glass from the vapor deposition side in this way it was also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of NDASB obtained in Embodiment 5.

#### Embodiment 8

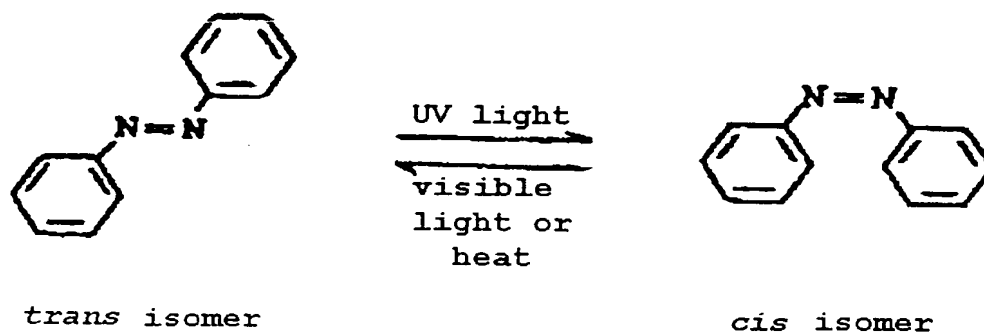
The device shown in Fig. 7 was employed. The vapor deposition sample material used was NDASB as in Embodiment 5, and the other conditions were also the same as in Embodiment 5. During vapor deposition, the ~~solid NDASB on the heating boat is vaporized after~~ melting and passing from the solid to the liquid state. In Embodiment 8, vacuum-vapor deposition was carried out under the same conditions as in Embodiment 5, while exposing the NDASB on the heating boat to UV light in this liquid state. By exposing to light

also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of NDASB obtained in Embodiment 5.



Embodiment 9

The device illustrated in Fig. 1 was used. The organic sample material used was azobenzene, a typical compound which undergoes a *cis/trans* isomeric change on exposure to UV light. The structural change is illustrated by the equation below.



The heating boat 17 in Fig. 1 was heated to 80°C by the heating temperature control device 18 in Fig. 1, and vacuum-vapor deposition was performed at a vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  Torr, with the azobenzene being exposed in the gaseous state to ultraviolet light at 360 nm, using a 500 W ultrahigh pressure mercury lamp as the UV light source. As indicated in the aforementioned equation, when exposed to UV light azobenzene undergoes a structural change.

deposition, it only gives an opaque thin film due to crystallization.

However, when carried by the method of the present invention, with exposure to UV light during

vapor deposition by means of the structure of Fig. 1, azobenzene undergoes a structural change from *cis* to *trans*, which also alters the crystal structure thereof, and as a result it is possible to obtain a glassy amorphous thin film of azobenzene.

Fig. 9 shows the absorption spectra (x-axis, wavelength (nm); y-axis, optical density (OD)) of thin films of azobenzene obtained by the prior method (broken line a) and the method of the present invention (solid line b). In both cases the substrate used was a transparent quartz glass substrate.

The azobenzene film obtained by the prior method was cloudy and opaque, due to crystallization, and therefore showed increased optical density (OD) over the whole measurement wavelength range due to light scattering.

By contrast, the azobenzene thin film obtained by the method of the present invention showed no absorption ~~except for the absorption due to the *cis* isomer~~, and was entirely transparent. Moreover, the absorption due to the *cis* isomer decreased on exposure to visible light, due to reversion of azobenzene to the *trans* isomer, to give the glassy azobenzene vapor deposition film indicated by solid line b.

was possible to obtain an amorphous azobenzene thin film which showed a reversible *cis* / *trans* isomeric change in the absorption spectra.

Embodiment 10

The device shown in Fig 5 was employed. The vapor deposition sample material used was azobenzene as in Embodiment 9, and the other conditions were also the same as in Embodiment 9. By direct exposure to light through a transparent substrate in this way it was also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of azobenzene obtained in Embodiment 9.

Embodiment 11

The device shown in Fig. 6 was employed. The vapor deposition sample material used was azobenzene as in Embodiment 9, and the other conditions were also the same as in Embodiment 9. By using an opaque substrate and exposing to glass from the vapor deposition side in this way it was also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of azobenzene obtained in Embodiment 9.

Embodiment 12

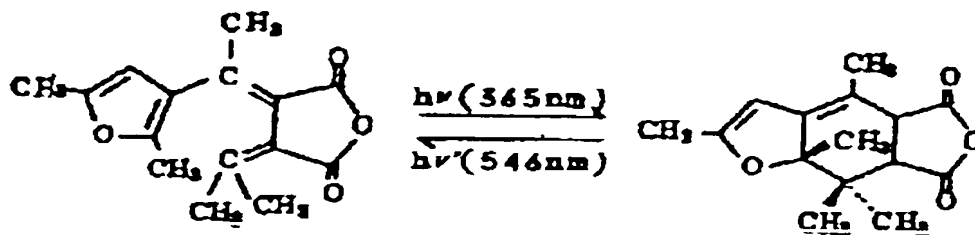
~~The device shown in Fig. 7 was employed. The vapor deposition sample material used was azobenzene as in Embodiment 9, and the other conditions were also the same as in Embodiment 9. During vapor deposition, the solid azobenzene on the heating boat is vaporized after melting and passing from the heating boat to the substrate.~~

out under the same conditions as in Embodiment 9, while exposing the azobenzene on the heating boat to UV light. By exposing the sample material on the heating boat directly to light in this way it was

also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of azobenzene obtained in Embodiment 9.

### Embodiment 13

The device illustrated in Fig 1 was used. The organic sample material used was (E)- $\alpha$ -2,5-dimethyl-3-furylethylidene (7,7-dimethylmethylene)succinic anhydride (abbreviation: furylfulgide), which undergoes a structural change on exposure to UV light. The structural change is represented by the equation below.



The heating boat 17 in Fig. 1 was heated to 200°C by the heating temperature control device 18 in Fig. 1, and vacuum vapor deposition was performed at a vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  Torr, with the furylfulgide being exposed in the gaseous state to ultraviolet light at 360 nm, using a 500 W ultrahigh pressure mercury lamp as the UV light source. When exposed to UV light furylfulgide undergoes the structural change.

By conventional vacuum-vapor deposition, it only gives an opaque thin film due to crystallization. However, when carried out by the method of the present invention, with exposure to UV light during vapor deposition by

means of the structure of Fig. 1, furylfulgide undergoes a structural change, which also alters the crystal structure thereof, and as a result it is possible to obtain a glassy amorphous thin film of furylfulgide.

Fig. 10 shows the absorption spectra (x-axis, wavelength (nm); y-axis, optical density (OD)) of thin films of furylfulgide obtained by the prior method (broken line a) and the method of the present invention (solid line b). In both cases the substrate used was a transparent quartz glass substrate. The furylfulgide film obtained by the prior method was cloudy and opaque, due to crystallization, and therefore showed increased optical density (OD) over the whole measurement wavelength range due to light scattering.

By contrast, the furylfulgide thin film obtained by the method of the present invention showed no absorption except for the absorption due to the (Z) isomer, and was entirely transparent. Moreover, the absorption due to the (Z) isomer decreased on exposure to visible light, due to reversion of furylfulgide to the (E) isomer, to give the glassy furylfulgide vapor deposition film indicated by the solid line c in Fig. 10. When this film was again exposed to UV light it became colored, so that

amorphous state.

#### Embodiment 14

The device shown in Fig. 1 was employed. The vapor deposition sample material used was furylfulgide as in

Embodiment 13, and the other conditions were also the same as in Embodiment 13. By direct exposure to light through a transparent substrate in this way it was also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of furylfulgide obtained in Embodiment 13.

Embodiment 15

The device shown in Fig. 6 was employed. The vapor deposition sample material used was furylfulgide as in Embodiment 13, and the other conditions were also the same in Embodiment 13. By using an opaque substrate and exposing to glass from the vapor deposition side in this way it was also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of furylfulgide obtained in Embodiment 13.

Embodiment 16

The device shown in Fig. 7 was employed. The vapor deposition sample material used was furylfulgide as in Embodiment 13. During vapor deposition, the solid ~~furylfulgide on the heating boat~~ is vaporized after melting and passing from the solid to the liquid state. In Embodiment 16, vacuum-vapor deposition was carried out under the same conditions as in Embodiment 13, while exposing the furylfulgide on the heating boat to UV light in this liquid state.

way it was also possible to obtain the transparent glassy amorphous thin film of furylfulgide obtained in Embodiment 13.

**[Benefits of the invention]**

As described above, by using the method of the present invention for forming an amorphous organic film it becomes possible to form glassy amorphous films from compounds which do not readily give amorphous thin films by prior methods. Therefore, it enables vapor deposition of compounds with which vacuum deposition has hitherto been impossible, and enables dry formation of thin films from organic materials which currently only give thin films by wet methods. Use of the present method can be expected to offer considerable benefits for dry thin film formation of resists and other materials.

In addition, due to exposure to light, the organic material is formed into a thin film while in the excited state, and as a result they have functions not manifested by thin films formed by prior methods, opening up possible applications such as organic solar cells, for example.

---

~~Moreover,~~ as indicated in the embodiments, NBPS films and furylfulgide films and also NDASB films and azobenzene films, which crystallize and cloud and form opaque thin films with prior methods, become amorphous with the present invention, and in the transparent amorphous state undergo reversible photochromic change.

isomeric change or photochromism with a change between colored and colorless, and therefore can be used as anti-reflection film, anti-static film, and so forth. They are

simple thin films without the need to use a polymeric dispersant, high S/N ratios can be obtained.

#### 4. Simplified description of the drawings

Fig. 1, Fig. 5, Fig. 6 and Fig. 7 are schematic cross-sectional drawings illustrating examples of a device for forming an amorphous organic film employed in the present invention. Fig. 2-1 is a spectral diagram measuring the roughness of an NBPS vacuum-vapor deposition film formed by a prior method; Fig. 2-2 is a spectral diagram determining the roughness of an amorphous NBPS vacuum-vapor deposition film formed by the present invention; Fig. 3 is the absorption spectra of the NBPS vacuum-vapor deposition films; Fig. 4-1 is the infrared absorption (IR) spectrum of the NBPS vacuum-vapor deposition film formed by the prior method; Fig. 4-2 is the infrared absorption (IR) spectrum of the amorphous NBPS vapor deposition film formed by the present invention; Fig. 8, Fig. 9 and Fig. 10 are absorption spectra of vacuum-vapor deposition thin films of the present invention.

11 : bell jar; 12 and 64 : substrate; 13 : UV light beam; 14, 51, 61 and 71 : 500 W ultrahigh-pressure mercury lamp; 15 : slit; 16, 55, 65, 75 : quartz glass window; 17 : heating temperature control device; 19 : quartz glass window; 52 and 62 : reflecting mirror; 53, 63 and 73 : quartz glass window; 54 and 64 : quartz glass substrate;



58, 68 and 78 : light beam; 20, 59, 69 and 79 : colored filter.

Applicant	Nippon Telegraph & Telephone Co. Ltd.
Agents	H. Nakamoto
	A. Inoue
	K. Yoshigi

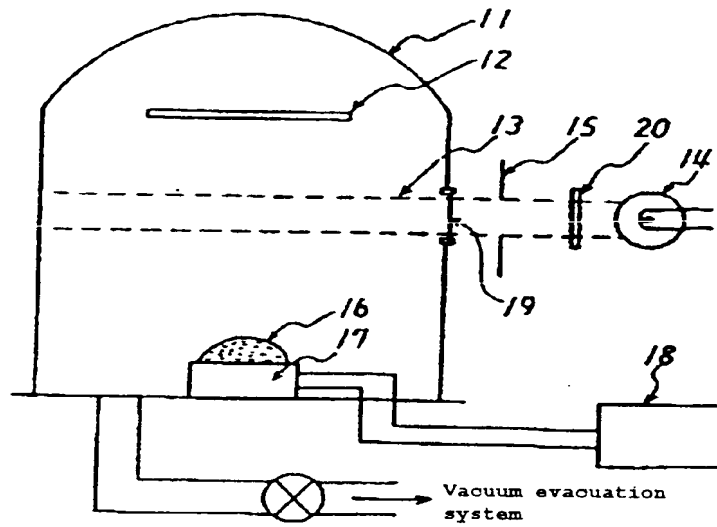


Figure 1

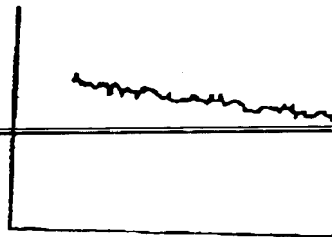


Figure 2.1

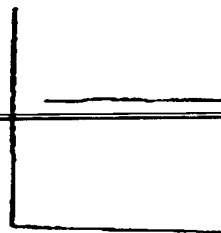


Figure 2.2

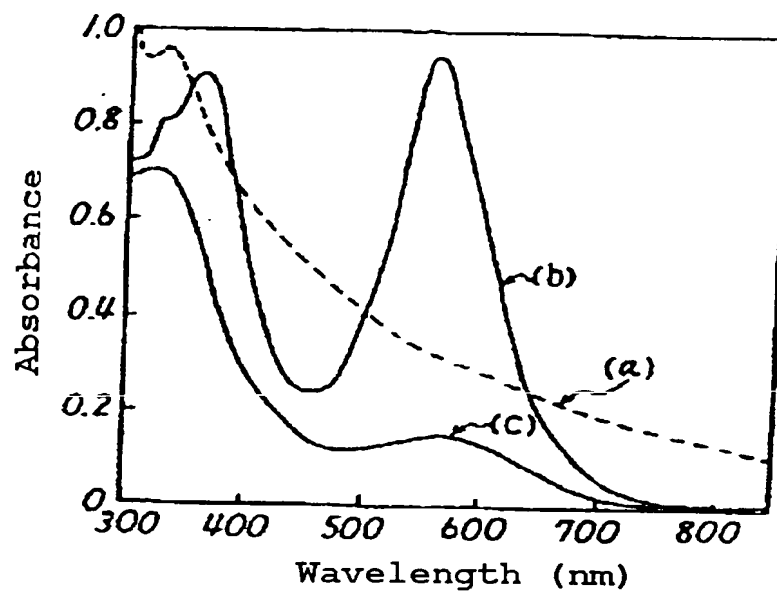


Figure 3

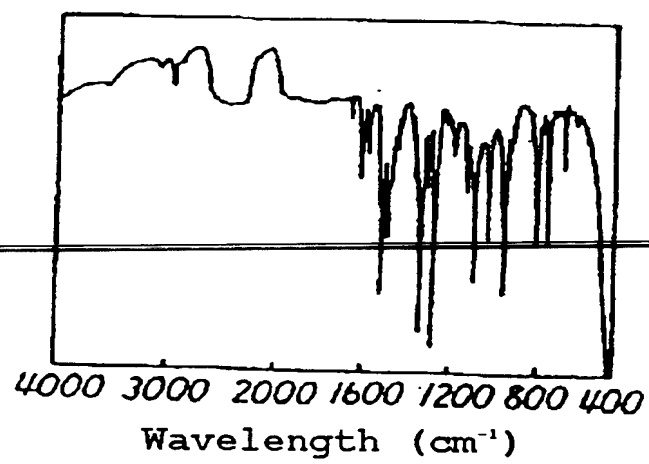


Figure 4.1

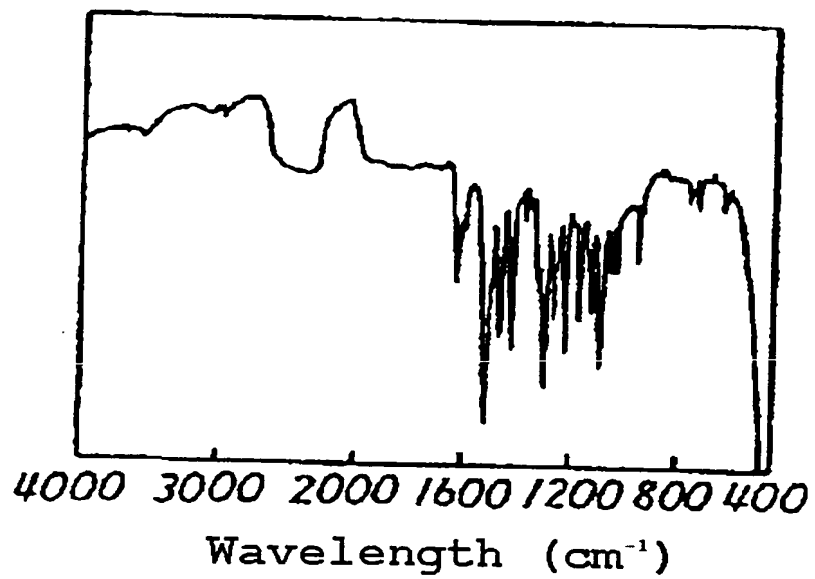


Figure 4.2

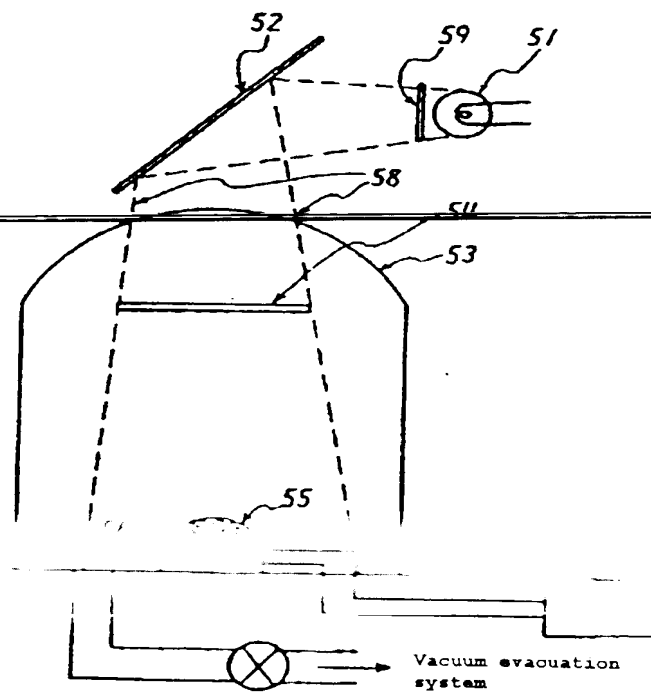


Figure 5

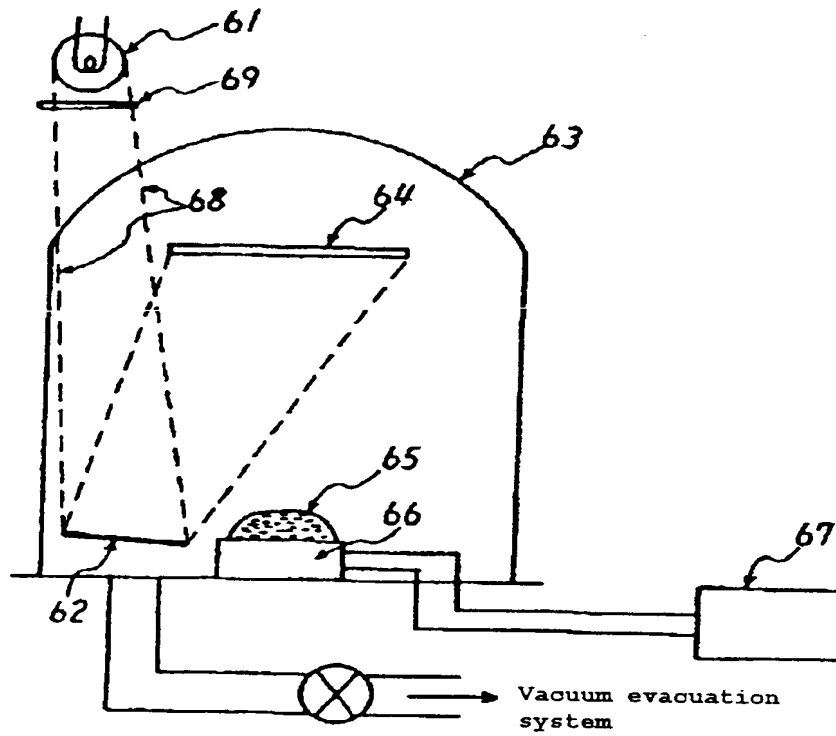


Figure 6

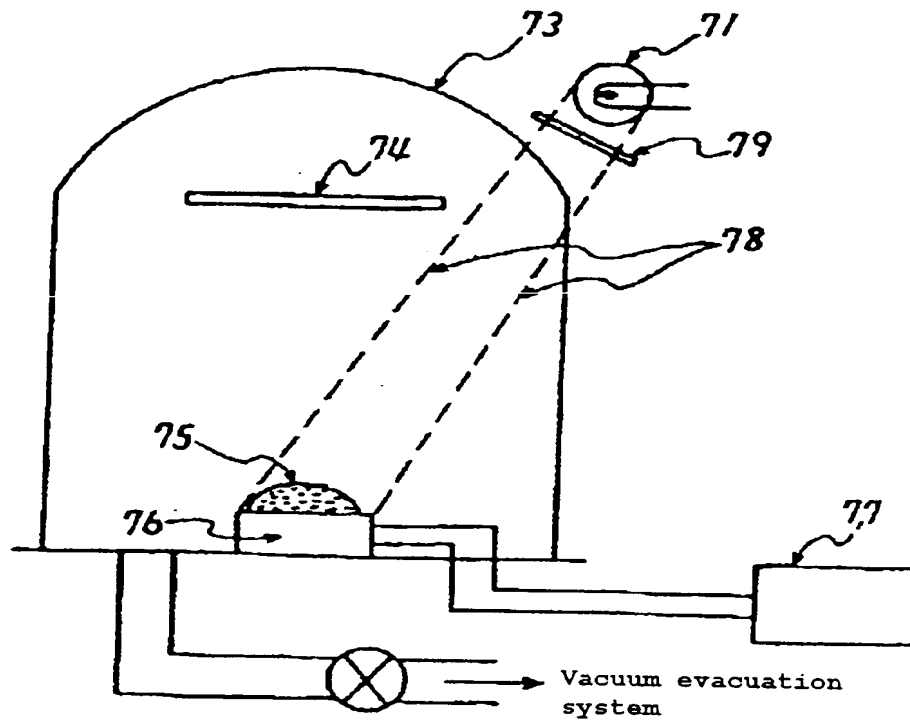


Figure 7

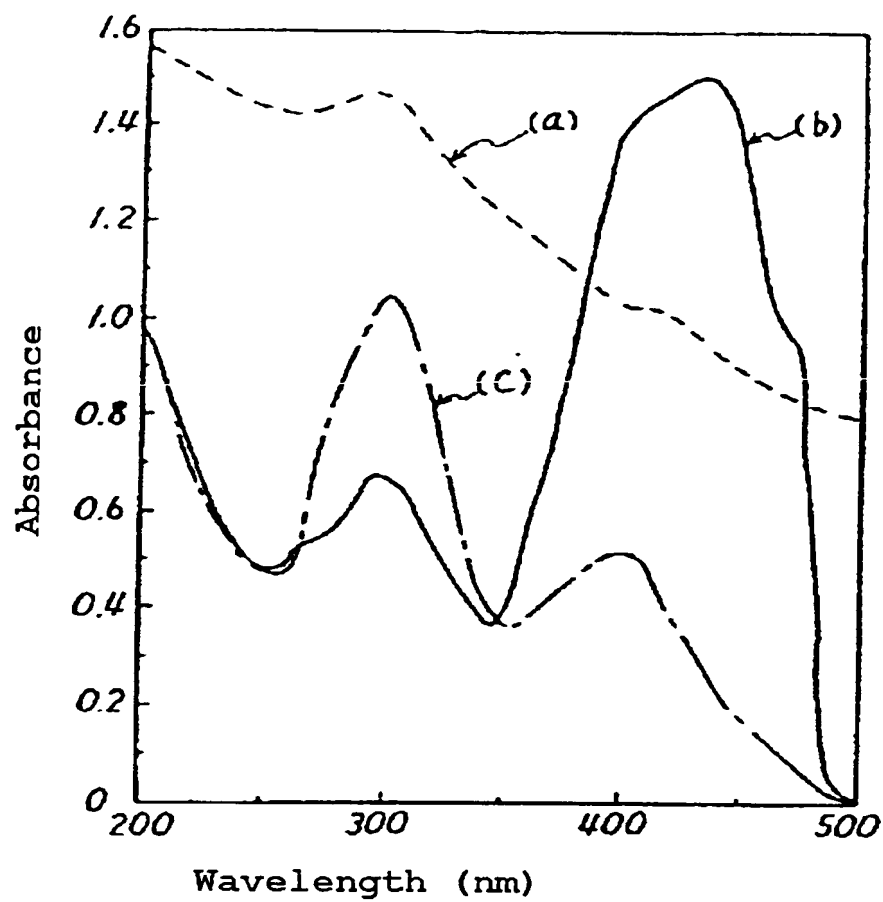


Figure 8

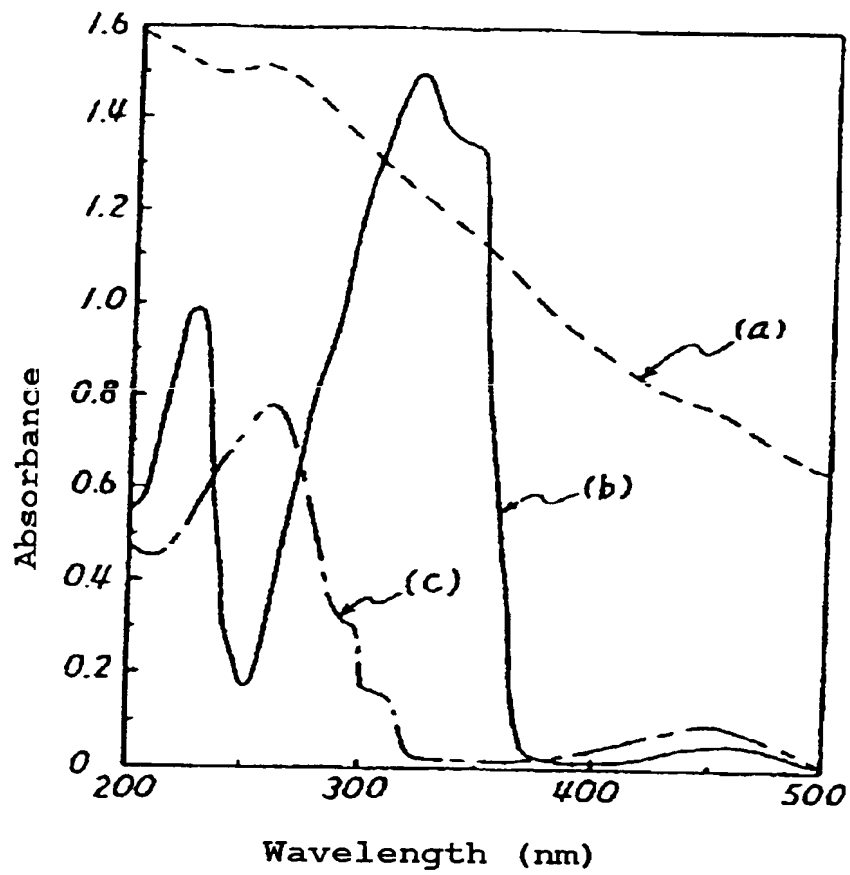


Figure 9



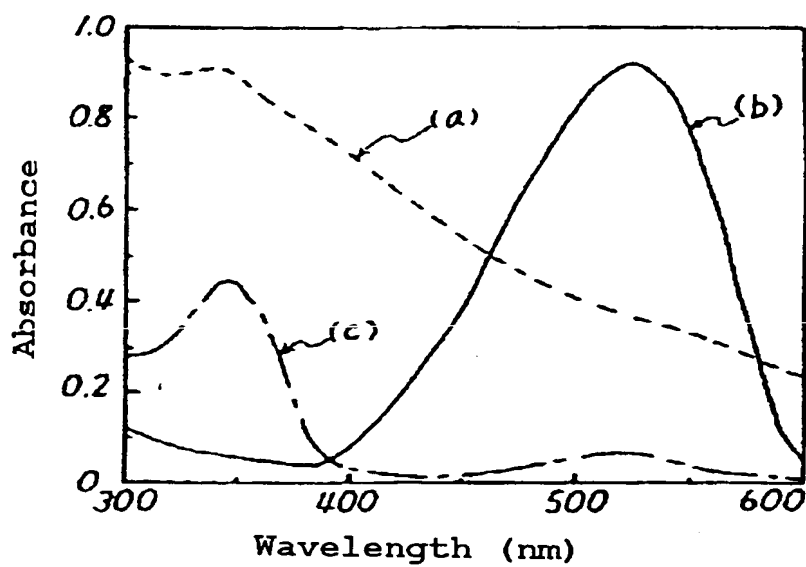


Figure 10